

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-201531

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/38	Z A B		B 0 1 J 23/38	Z A B A
B 0 1 D 53/94			23/42	
B 0 1 J 23/42			23/44	
23/44			23/46	
23/46			23/68	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-12916	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所
(22) 出願日	平成8年(1996)1月29日		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
		(72) 発明者	鈴木 賢一郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	辻 龍介 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	杉浦 正治 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 S O₂ 転化率を抑制し、かつ軽油などの還元剤を添加することで酸素過剰の排ガス中の N O_x を効率良く還元浄化する排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法の提供を目的とする。

【解決手段】 排ガス中の被酸化成分を酸化するに必要な量以上の酸素を含む酸素過剰の排ガス中の少なくとも窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、 T i、Z r 及び S i から選ばれる少なくとも二種の元素よりなる複合酸化物担体と、複合酸化物担体に担持された貴金属と、を含む。複合酸化物担体はアルミナなどに比べて酸点を多く有し、その酸点に N O_x が吸着し貴金属の触媒作用により還元剤と反応して還元浄化される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の被酸化成分を酸化するに必要な量以上の酸素を含む酸素過剰の排ガス中の少なくとも窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）及び珪素（Si）から選ばれる少なくとも二種の元素よりなる複合酸化物担体と、該複合酸化物担体に担持された貴金属と、を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記複合酸化物担体には、さらに鉄（Fe）、マンガン（Mn）、セリウム（Ce）及びニオブ（Nb）からなる群より選ばれる少なくとも一種の第1触媒成分と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の第2触媒成分とが担持されていることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 排ガス中の被酸化成分を酸化するに必要な量以上の酸素を含む酸素過剰の排ガス中の少なくとも窒素酸化物を浄化する排ガス浄化方法であって、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）及び珪素（Si）から選ばれる少なくとも二種の元素よりなる複合酸化物担体と、該複合酸化物担体に担持された貴金属とからなる排ガス浄化用触媒に、還元剤として軽油が添加された前記排ガスを接触させて前記窒素酸化物を浄化することを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項4】 前記排ガス浄化用触媒の前記複合酸化物担体には、さらに鉄（Fe）、マンガン（Mn）、セリウム（Ce）及びニオブ（Nb）からなる群より選ばれる少なくとも一種の第1触媒成分と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の第2触媒成分とが担持され、該排ガス浄化用触媒に還元剤として軽油が添加された前記排ガスを接触させて前記窒素酸化物を浄化することを特徴とする請求項3記載の排ガス浄化方法。

【請求項5】 還元剤として軽油の代わりにプロピレンを用いることを特徴とする請求項3又は請求項4記載の排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）、水素（H₂）及び炭化水素（HC）等の還元性成分を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物（NO_x）を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒と

して、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金（Pt）、ロジウム（Rh）などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。また、酸素吸蔵能をもつセリア（セリウム酸化物）を併用し、低温活性を高めた三元触媒も知られている。

【0003】一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素（CO₂）が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用が低減され、その燃焼排ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比（ストイキ）において排ガス中のCO、HC、NO_xを同時に酸化・還元し、浄化するものであって、前記三元触媒はリーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下においてはNO_xの還元除去に対しては充分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においてもNO_xを浄化しうる触媒及び浄化システムの開発が望まれている。

【0005】そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒（特開平5-317652号公報）や、ランタンとPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒（特開平5-168860号公報）を提案している。これらの排ガス浄化用触媒によれば、リーン側ではNO_xがアルカリ土類金属の酸化物やランタンの酸化物（NO_x吸蔵材）に吸蔵され、それが過渡域において発生するストイキ又はリッチ側でHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーン側においてもNO_xの浄化性能に優れている。

【0006】また特開昭52-12293号公報には、Ti及びSiからなる二元系酸化物及び／又はTi、Zr及びSiからなる三元系酸化物である（A）成分と、V、W、Mo、U、Cu、Fe、Cr、Mn及びCeよりなる群から選ばれた少なくとも一種の（B）成分と、Sn、Zn、Pb、Ti、Zr、Ni、Co、Nb、Ta、P、B、Bi、Sb、アルカリ金属及びアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも一種の（C）成分とよりなり、アンモニアと共に接触反応させることにより窒素酸化物を還元浄化する触媒が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄（S）が燃焼して生成したSO_xが含まれている。このSO_xは、リーン側で触媒金

属により酸化され、また水蒸気との反応も加わって、亜硫酸イオンや硫酸イオンが生成する。そしてこれらが NO 、吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成すると、 NO 、吸蔵材による NO 、吸蔵作用が損なわれ浄化性能が低下するという硫黄被毒が生じることが明らかとなった。

【0008】そして従来の排ガス浄化用触媒では、吸蔵作用に優れた活性アルミナを担体として使用しているが、活性アルミナ担体は SO_x をも吸着し易いという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという現象もあった。また SO_x がアルミナに吸着されると、アルミナは酸性側となって NO_x と反応し合い、 NO_x 、吸蔵材への NO_x の吸蔵が阻害される。さらに SO_x と NO_x 、吸蔵材とが反応して亜硫酸塩や硫酸塩を生成する場合もあり、これらの塩は分解し難いので NO_x 、吸蔵材の NO_x 、吸蔵作用が回復できず耐久性が損なわれるという不具合もあった。

【0009】さらに特開昭52-12293号公報に開示の触媒では、酸素を過剰に含むディーゼルエンジンからの排ガス中の NO_x を浄化するには十分でない。またアンモニアを用いる必要があることから、自動車などの移動体からの排ガス中の NO_x 還元を利用するには、例えばポンプなどを搭載しなければならず、制御も複雑となるため実用的ではない。

【0010】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 NO_x 、吸蔵材を用いないことで硫黄被毒の問題を解決し、かつ軽油などの還元剤を添加することで酸素過剰の排ガス中の NO_x を効率良く還元浄化することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、排ガス中の被酸化成分を酸化に必要な量以上の酸素を含む酸素過剰の排ガス中の少なくとも窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、 Ti 、 Zr 及び Si から選ばれる少なくとも二種の元素よりなる複合酸化物担体と、複合酸化物担体に担持された貴金属と、を含むことにある。

【0012】また上記排ガス浄化用触媒の特性をさらに向上させる請求項2に記載の発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、上記排ガス浄化用触媒において複合酸化物担体には、さらに Fe 、 Mn 、 Ce 及び Nb からなる群より選ばれる少なくとも一種の第1触媒成分と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の第2触媒成分とが担持されていることにある。

【0013】そして請求項3に記載の発明の排ガス浄化方法の特徴は、排ガス中の被酸化成分を酸化に必要な量以上の酸素を含む酸素過剰の排ガス中の少なくとも窒素酸化物を浄化する排ガス浄化方法であって、 Ti 、

Zr 及び Si から選ばれる少なくとも二種の元素よりなる複合酸化物担体と、複合酸化物担体に担持された貴金属とからなる排ガス浄化用触媒に、還元剤として軽油が添加された前記排ガスを接触させて窒素酸化物を浄化することにある。

【0014】また上記排ガス浄化方法をさらに改良する請求項4に記載の発明の排ガス浄化方法の特徴は、請求項3の発明で用いた排ガス浄化用触媒の複合酸化物担体には、さらに Fe 、 Mn 、 Ce 及び Nb からなる群より選ばれる少なくとも一種の第1触媒成分と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の第2触媒成分とが担持され、該排ガス浄化用触媒に還元剤として軽油が添加された排ガスを接触させて窒素酸化物を浄化することにある。

【0015】そして請求項3及び請求項4に記載の発明の排ガス浄化方法をさらに改良する請求項5に記載の発明の排ガス浄化方法の特徴は、還元剤として軽油の代わりにプロピレンを用いることにある。

【0016】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の排ガス浄化用触媒は、 Ti 、 Zr 及び Si から選ばれる少なくとも二種の元素よりなる複合酸化物担体と、その複合酸化物担体に担持された貴金属とから構成されている。この複合酸化物担体は、アルミナなどの従来の多孔質担体に比べて酸点を多く有している。その酸点に NO_x が吸着し貴金属の触媒作用により還元剤と反応して還元浄化されると推察され、酸素過剰の排ガス浄化に用いても高い NO_x 浄化率を示す。そして NO_x 、吸蔵材をもたないので、硫黄被毒による NO_x 、浄化性能の低下などの不具合がない。

【0017】また複合酸化物担体はアルミナに比べて SO_x が吸着しにくいので、 SO_x の酸化によるサルフェートの生成も防止される。複合酸化物担体としては、 $\text{Ti}-\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}-\text{Si}$ 、 $\text{Zr}-\text{Si}$ の2成分系及び $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Si}$ の3成分系から選択される。担体中の各成分の割合は、 $\text{Ti}-\text{Zr}$ の2成分系の場合は Ti 1モルに対して Zr が0.2～5モルの範囲が好ましい。 Zr が0.2モルより少ないと NO_x 浄化率が低下し、5モルより多くなると効果が飽和して NO_x 浄化率のさらなる向上がみられない。 $\text{Ti}-\text{Si}$ の2成分系の場合は Ti 1モルに対して Si が0.5～3モルの範囲が好ましい。 Si が0.5モルより少ないと NO_x 浄化率が低下し、3モルより多くなると NO_x 浄化率のさらなる向上がみられない。 $\text{Zr}-\text{Si}$ の2成分系の場合は Zr 1モルに対して Si が0.2～3モルの範囲が好ましい。 Si が0.2モルより少ないと NO_x 浄化率が低下し、3モルより多くなると NO_x 浄化率のさらなる向上がみられない。さらに $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Si}$ の3成分系の場合には、同じ理由により Ti 1モルに対して Zr が1～4モルの範囲が好ましく、 Si は0.1～1モルの範囲が好

ましい。

【0018】貴金属としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)及びイリジウム(Ir)のうちの少なくとも一種を用いることができる。中でも特に浄化活性が高いPtを用いることが望ましい。この貴金属の担持量は、複合酸化物担体100gに対して0.05~10gの範囲で用いることが好ましい。0.05gより少ないと触媒作用がほとんど得られず、10gより多く担持しても触媒作用が飽和するとともにコストの増大を招く。1~8gの範囲が特に望ましい。

【0019】請求項2及び請求項4の発明にいうように、複合酸化物担体には、さらにFe、Mn、Ce及びNbからなる群より選ばれる少なくとも一種の第1触媒成分と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の第2触媒成分とが担持されていることが望ましい。第1触媒成分及び第2触媒成分の作用は明らかではないが、これらの触媒成分は貴金属には及ばないものの触媒作用を有し、またその担持によりNO_xの吸蔵能が増大する。さらにこれらの触媒成分は貴金属の選択的浄化活性を増進させると推定され、結果としてNO_x浄化率が向上するという効果がある。

【0020】第1触媒成分の担持量は、複数種用いる場合にはその合計量で、複合酸化物担体に対して0.05~5重量%の範囲とすることが望ましい。0.05重量%未満では効果が得られず、5重量%を超えて担持するとNO_xの吸蔵能は向上するものの貴金属の活性低下を引き起こし、結果としてNO_x浄化率が低下する。0.08~3重量%の範囲が特に望ましい。

【0021】なお、第1触媒成分としては、FeとCeとを併用することも好ましい。この組み合わせの場合には、排ガス浄化用触媒の熱安定性が向上し、かつ貴金属の活性低下が抑制されるという効果が得られる。この場合FeとCeの比率は、モル比でFe/Ce=1/1~15/1の範囲が好ましい。第2触媒成分の担持量は、複数種用いる場合にはその合計量で、複合酸化物担体に対して0.001~5重量%の範囲とすることが望ましい。0.001重量%未満では効果が得られず、5重量%を超えて担持するとNO_xの吸蔵能は向上するものの貴金属の活性低下を引き起こし、結果としてNO_x浄化率が低下する。0.05~2重量%の範囲が特に望ましい。

【0022】第2触媒成分としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Frから選ばれるアルカリ金属、あるいはCa、Sr、Baから選ばれるアルカリ土類金属が用いられる。なかでもKとCaを併用することが好ましい。この組み合わせの場合には、サルフェートの生成を一層抑制することができる。この場合KとCaの比率は、モル比でK/Ca=1/1~10/1の範囲が好ましい。

【0023】第1触媒成分及び第2触媒成分は、金属、塩、酸化物、水酸化物などの形態で担持することができ

る。また複合酸化物担体に単に担持させてもよいし、複合酸化物担体とさらに複合酸化物を構成して担持することもできる。さらに第1触媒成分と第2触媒成分で複合酸化物を形成したものを複合酸化物担体に担持させることもできる。

【0024】還元剤としては、ディーゼルエンジンの燃料である軽油を用いるのが最も手軽であるが、請求項5の発明にいうようにプロピレンを用いることも好ましい。プロピレンは軽油と比較して触媒表面への拡散速度が大きいとともに、触媒表面上での反応性が高いため、プロピレンを用いることによりNO_x浄化率を一層向上させることができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1)

(1) 複合酸化物担体の調製

四塩化チタン(TiCl₄)の所定量と、酸化塩化ジルコニウム(ZrCl₂・8H₂O)の所定量を、氷冷攪拌しながら300mlの水に徐々に滴下した。これを約30℃に維持しつつ、よく攪拌しながら25%アンモニア水をpHが7になるまで徐々に滴下し、その後一晩放置して熟成した。

【0026】このようにして得られたゲルを濾過し、水洗後120℃で10時間乾燥し、さらに水洗した後500℃にて3時間焼成した。得られたTi-Zr複合酸化物担体中のTiとZrの比率は、モル比でTi/Zr=1/3である。

(2) 触媒の調製

得られたTi-Zr複合酸化物担体に、Pt塩(「白金Pソルト」田中貴金属(株)製)の所定濃度の水溶液を所定量含浸させ、蒸発乾燥後450℃にて大気中で2時間焼成してPtを担持した。得られた触媒粉末を圧入成形し、1~2mmのペレット触媒を得た。ペレット触媒中のPtの担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たり2gであり、ペレット触媒中に1.65重量%である。

【0027】(3) 活性評価

表1に示すモデルガスを用い、SV=10万hr⁻¹、降温法(温度範囲:500~150℃、降温速度5℃/分)の条件でNO_x浄化率を測定した。THCにはプロピレンを用いた。測定方法は、触媒床通過前後のNO_x濃度とSO₂濃度をMEXA(Motor Exhaust Gas Analyzer)により分析し、次式により入りガス温度250℃でのNO_x浄化率及びSO₂転化率を求めた。結果を表2に示す。

【0028】NO_x浄化率(%)={ (入りガス中のNO_x濃度-出ガス中のNO_x濃度)/入りガス中のNO_x濃度 } × 100

SO₂転化率(%)={ (入りガス中のSO₂濃度-出

ガス中の SO_2 濃度／入りガス中の SO_2 濃度}×100 *【0029】
* 【表1】

ガス種	NO ppm	O ₂ %	THC ppmC	CO ppm	CO ₂ %	SO ₂ ppm	H ₂ O %	N ₂
濃度	230	10	3000	150	6.7	25	5	Balance

(実施例2) Ptの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例2のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した。結果を表2に示す。

【0030】(実施例3) Ptの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり10gとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例3のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した。結果を表2に示す。

(実施例4) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にPtを担持させ、さらにPtを担持させたTi-Zr複合酸化物に所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Kが0.1gである。

【0031】次いで実施例1と同様にして実施例4のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例5) Ti-Zr複合酸化物担体中のTiとZrの比率をモル比でTi/Zr=1/1としたこと以外は実施例1と同様にして実施例5のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した結果を表2に示す。

【0032】(実施例6) Ti-Zr複合酸化物担体中のTiとZrの比率をモル比でTi/Zr=1/1とし、かつPtの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例6のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した。結果を表2に示す。

【0033】(実施例7) Ti-Zr複合酸化物担体中のTiとZrの比率をモル比でTi/Zr=3/1としたこと以外は実施例1と同様にして実施例7のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した結果を表2に示す。

(実施例8) Ti-Zr複合酸化物担体中のTiとZrの比率をモル比でTi/Zr=3/1とし、かつPtの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例8のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した。結果を表2に示す。

【0034】(実施例9) Ptの代わりにPdを同量担持したことで実施例1と同様にして実施例9のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した。結果を表2に

示す。

(実施例10) Ptの代わりにPdをTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8g担持したこと以外は実施例1と同様にして実施例10のペレット触媒を調製し、同様に活性評価した。結果を表2に示す。

【0035】(実施例11) 実施例1で調製されPtを担持した触媒粉末に、所定濃度の硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してRhを担持した。続いて所定量の硝酸イリジウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してIrを担持した。それぞれの貴金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりRhが1gであり、Irが1gである。

【0036】次いで実施例1と同様にして実施例11のペレット触媒を調製し、実施例1と同様に活性評価した結果を表2に示す。

(実施例12) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にPtを担持させ、さらにPtを担持させたTi-Zr複合酸化物に所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが5g、Kが1gである。

【0037】次いで実施例1と同様にして実施例12のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例13) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にPtを担持させ、さらにPtを担持させたTi-Zr複合酸化物に所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸セシウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCsを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Csが3gである。

【0038】次いで実施例1と同様にして実施例13のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例14) TiとZrの比率をモル比でTi/Zr=1/1としたこと以外は実施例1と同様にして調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、Ptの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にしてPtを担持させ、さらにP

tを担持させたTi-Zr複合酸化物に所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カルシウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCaを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Caが0.1gである。

【0039】次いで実施例1と同様にして実施例14のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例15) TiとZrの比率をモル比でTi/Zr = 1/1としたこと以外は実施例1と同様にして調製されたTi-Zr複合酸化物担体を用い、Ptの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にして調製されたPtを担持した触媒粉末に、所定濃度の硝酸ロジウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してRhを担持した。続いて所定量の硝酸イリジウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してIrを担持した。それぞれの貴金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりRhが1gであり、Irが1gである。

【0040】次いで実施例1と同様にして実施例15のペレット触媒を調製し、実施例1と同様に活性評価した結果を表2に示す。

(実施例16) TiとZrの比率をモル比でTi/Zr = 1/1としたこと以外は実施例1と同様にして調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、Ptの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にしてPtを担持させ、次いで所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが5g、Kが1gである。

【0041】次いで実施例1と同様にして実施例16のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例17) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。そして所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カルシウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCaを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Caが0.1gである。

【0042】次いで実施例1と同様にして実施例17のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例18) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、Ptの担持量をTi-Zr複合酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量の硝酸鉄

水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カルシウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCaを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Caが0.1gである。

【0043】次いで実施例1と同様にして実施例18のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例19) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量の硝酸マンガン水溶液を含浸させ、蒸発乾固してMnを担持した。続いて所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりMnが0.2g、Kが0.1gである。

【0044】次いで実施例1と同様にして実施例19のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例20) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量の硝酸ニオブ水溶液を含浸させ、蒸発乾固してNbを担持した。続いて所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりNbが1g、Kが0.4gである。

【0045】次いで実施例1と同様にして実施例20のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例21) 四塩化チタン(TiCl₄)の所定量と、酸化塩化ジルコニウム(ZrCl₂O・8H₂O)の所定量と、オルトテトラケイ酸エチル(Si(OC₂H₅)₄)の所定量を用いたこと以外は実施例1と同様にして、Ti-Zr-Si複合酸化物担体を調製した。得られたTi-Zr-Si複合酸化物担体中のTiとZr及びSiの比率は、モル比でTi/Zr/Si = 0.3/0.6/0.1である。

【0046】次いで実施例1と同様にしてPtを担持させ、同様にして実施例21のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例22) 四塩化チタン(TiCl₄)の所定量と、酸化塩化ジルコニウム(ZrCl₂O・8H₂O)の所定量と、オルトテトラケイ酸エチル(Si(OC₂H₅)₄)の所定量を用いたこと以外は実施例1と同様にして、Ti-Zr-Si複合酸化物担体を調製した。得られたTi-Zr-Si複合酸化物担体中のTiとZr及びSiの比率は、モル比でTi/Zr/Si = 0.3/0.6/0.1である。

【0047】このTi-Zr-Si複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量

の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr-Si複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Kが0.1gである。

【0048】次いで実施例1と同様にして実施例22のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例23) 四塩化チタン(TiCl₄)の所定量と、酸化塩化ジルコニウム(ZrCl₂O・8H₂O)の所定量と、オルトテトラケイ酸エチル(Si(OC₂H₅)₂)の所定量を用いたこと以外は実施例1と同様にして、Ti-Zr-Si複合酸化物担体を調製した。得られたTi-Zr-Si複合酸化物担体中のTiとZr及びSiの比率は、モル比でTi/Zr/Si=0.4/0.4/0.2である。

【0049】次いで実施例1と同様にしてPtを担持させ、同様にして実施例23のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例24) 四塩化チタン(TiCl₄)の所定量と、酸化塩化ジルコニウム(ZrCl₂O・8H₂O)の所定量と、オルトテトラケイ酸エチル(Si(OC₂H₅)₂)の所定量を用いたこと以外は実施例1と同様にして、Ti-Zr-Si複合酸化物担体を調製した。得られたTi-Zr-Si複合酸化物担体中のTiとZr及びSiの比率は、モル比でTi/Zr/Si=0.4/0.4/0.2である。

【0050】このTi-Zr-Si複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr-Si複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Kが0.1gである。

【0051】次いで実施例1と同様にして実施例24のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例25) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸セリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCeを担持した。さらに所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Ceが0.2g及びKが0.1gである。

【0052】次いで実施例1と同様にして実施例25のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例26) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸セリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCeを担持した。また所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。さらに所定量の硝酸カルシウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCaを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Ceが0.2g、Kが0.1g及びCaが0.1gである。

【0053】次いで実施例1と同様にして実施例26のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(実施例27) 実施例1と同様に調製されたTi-Zr複合酸化物担体に、実施例1と同様にしてPtを担持させた。次いで所定量の硝酸鉄水溶液を含浸させ、蒸発乾固してFeを担持した。続いて所定量の硝酸セリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCeを担持した。また所定量の硝酸カリウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してKを担持した。さらに所定量の硝酸カルシウム水溶液を含浸させ、蒸発乾固してCaを担持した。それぞれの金属の担持量は、Ti-Zr複合酸化物担体1リットル当たりFeが0.2g、Ceが0.2g、Kが0.1g及びCaが0.1gである。

【0054】次いで実施例1と同様にして実施例27のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

(比較例1) 四塩化チタン(TiCl₄)のみを用いたこと以外は実施例1と同様にして、Ti酸化物担体を調製した。このTi酸化物担体を用い、実施例1と同様にして比較例1のペレット触媒を調製し、実施例1と同様に活性評価した結果を表2に示す。

【0055】(比較例2) 四塩化チタン(TiCl₄)のみを用いたこと以外は実施例1と同様にして、Ti酸化物担体を調製した。このTi酸化物担体を用い、Ptの担持量をTi酸化物担体1リットル当たり8gとしたこと以外は実施例1と同様にしてPtを担持させ、同様にして比較例2のペレット触媒を調製した。そして実施例1と同様に活性評価し、結果を表2に示す。

【0056】(比較例3) 酸化塩化ジルコニウム(ZrCl₂O・8H₂O)のみを用いたこと以外は実施例1と同様にして、Zr酸化物担体を調製した。このZr酸化物担体を用い、実施例1と同様にして比較例3のペレット触媒を調製し、実施例1と同様に活性評価した結果を表2に示す。

【0057】(比較例4) 酸化塩化ジルコニウム(ZrCl₂O・8H₂O)のみを用いたこと以外は実施例1と同様にして、Zr酸化物担体を調製した。このZr酸化物担体を用い、Ptの担持量をZr酸化物担体1リッ

トル当たり 8 g としたこと以外は実施例 1 と 様にして * 表 2 に示す。

P₁を相持させ、同様にして比較例4のベレット触媒を 【0058】

調製した。そこで実施例1と同様に活性評価し、結果を＊【表2】

混合酸化物モル%	組持量 (wt%)														NO ₂ 率 (%)	SO ₂ 率 (%)
	TiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	Pt	Rh	Pd	Ir	Re	Mn	Ce	Nb	K	Cs	Ca		
1	25	75		7											83.00	1.00
2	25	75		8											83.00	1.00
3	25	75		10											83.00	1.00
4	25	75		1				0.2				0.1			83.00	1.00
5	50	50		7											83.00	1.00
6	50	50		7											83.00	1.00
7	50	50		7											83.00	1.00
8	50	50		7											83.00	1.00
9	50	50		7											83.00	1.00
10	50	50		7											83.00	1.00
11	50	50		7											83.00	1.00
12	50	50		7											83.00	1.00
13	50	50		7											83.00	1.00
14	50	50		7											83.00	1.00
15	50	50		7											83.00	1.00
16	50	50		7											83.00	1.00
17	50	50		7											83.00	1.00
18	50	50		7											83.00	1.00
19	50	50		7											83.00	1.00
20	50	50		7											83.00	1.00
21	50	50		7											83.00	1.00
22	50	50		7											83.00	1.00
23	50	50		7											83.00	1.00
24	50	50		7											83.00	1.00
25	50	50		7											83.00	1.00
26	50	50		7											83.00	1.00
27	50	50		7											83.00	1.00
28	50	50		7											83.00	1.00
29	50	50		7											83.00	1.00
30	50	50		7											83.00	1.00
31	50	50		7											83.00	1.00
32	50	50		7											83.00	1.00
33	50	50		7											83.00	1.00
34	50	50		7											83.00	1.00
35	50	50		7											83.00	1.00
36	50	50		7											83.00	1.00
37	50	50		7											83.00	1.00
38	50	50		7											83.00	1.00
39	50	50		7											83.00	1.00
40	50	50		7											83.00	1.00
41	50	50		7											83.00	1.00
42	50	50		7											83.00	1.00
43	50	50		7											83.00	1.00
44	50	50		7											83.00	1.00
45	50	50		7											83.00	1.00
46	50	50		7											83.00	1.00
47	50	50		7											83.00	1.00
48	50	50		7											83.00	1.00
49	50	50		7											83.00	1.00
50	50	50		7											83.00	1.00
51	50	50		7											83.00	1.00
52	50	50		7											83.00	1.00
53	50	50		7											83.00	1.00
54	50	50		7											83.00	1.00
55	50	50		7											83.00	1.00
56	50	50		7											83.00	1.00
57	50	50		7											83.00	1.00
58	50	50		7											83.00	1.00
59	50	50		7											83.00	1.00
60	50	50		7											83.00	1.00
61	50	50		7											83.00	1.00
62	50	50		7											83.00	1.00
63	50	50		7											83.00	1.00
64	50	50		7											83.00	1.00
65	50	50		7											83.00	1.00
66	50	50		7											83.00	1.00
67	50	50		7											83.00	1.00
68	50	50		7											83.00	1.00
69	50	50		7											83.00	1.00
70	50	50		7											83.00	1.00
71	50	50		7											83.00	1.00
72	50	50		7											83.00	1.00
73	50	50		7											83.00	1.00
74	50	50		7											83.00	1.00
75	50	50		7											83.00	1.00
76	50	50		7											83.00	1.00
77	50	50		7											83.00	1.00
78	50	50		7											83.00	1.00
79	50	50		7											83.00	1.00
80	50	50		7											83.00	1.00
81	50	50		7											83.00	1.00
82	50	50		7											83.00	1.00
83	50	50		7											83.00	1.00
84	50	50		7											83.00	1.00
85	50	50		7											83.00	1.00
86	50	50		7											83.00	1.00
87	50	50		7											83.00	1.00
88	50	50		7											83.00	1.00
89	50	50		7											83.00	1.00
90	50	50		7											83.00	1.00
91	50	50		7											83.00	1.00
92	50	50		7											83.00	1.00
93	50	50		7											83.00	1.00
94	50	50		7											83.00	1.00
95	50	50		7											83.00	1.00
96	50	50		7											83.00	1.00
97	50	50		7											83.00	1.00
98	50	50		7											83.00	1.00
99	50	50		7											83.00	1.00
100	50	50		7											83.00	1.00

【0059】（評価）表2より、同じ貴金属担持量で比較した場合、各実施例の触媒は比較例に比べて NO_x 浄化率が高く、複合酸化物担体とすることにより NO_x 浄化率が向上していることがわかる。また第1触媒成分及び第2触媒成分の担持により、 SO_2 転化率が低下していることもわかる。

【0060】さらに、例えば実施例24と実施例25の比較より、FeとCeを併用することによりNO_x浄化

率はほぼ同等の性能を維持しつつSO₂、転化率が一層低くなり、貴金属の活性が向上していることがわかる。そして実施例25と実施例26を比較するとわかるように、第2触媒成分としてKとCaを併用することでサルフェート生成抑制能がさらに向上していることも明らかである。

【0061】（実施例28）実施例1のペレット触媒を
図1に示す2.4Lのディーゼルエンジンの排気系装着

し、触媒の上流側に軽油を炭素換算濃度2000ppm Cとなるように添加しながら、SV=6万h⁻¹、触媒床温度150～450℃の条件で運転した時のNO_x浄化率を測定した。そして最大NO_x浄化率ならびに入りガス温度250℃におけるSO₂転化率を求め、表3に示す。

【0062】(実施例29)実施例4のペレット触媒を用い、実施例28と同様にして最大NO_x浄化率ならびに入りガス温度250℃におけるSO₂転化率を求めて*

*結果を表3に示す。

(比較例5～10)担体の材質として表3に示すものを用いたこと以外は実施例1と同様にして比較例5～10のペレット触媒を調製した。そして実施例28と同様にして最大NO_x浄化率ならびに入りガス温度250℃におけるSO₂転化率を求め、結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

		担体材質	最大NO _x 浄化率(%)	SO ₂ 転化率(%)
実施例	28	Pt-TiO ₂ ・ZrO ₂	53	15
	29	Pt-Pe-K-TiO ₂ ・ZrO ₂	47	8
比較例	5	Pt-Al ₂ O ₃	23	30
	6	Pt-モルデナイト	42	39
	7	Pt-ゼオライト-β	33	30
	8	Pt-Y型ゼオライト	45	42
	9	Pt-(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	29	26
	10	Pt-SiO ₂	18	15

【0064】(評価)表3より、軽油を用いた場合でも、複合酸化物担体をもつた本発明の排ガス浄化用触媒によりNO_x浄化率及びサルフェート生成抑制能が向上することが明らかである。

【0065】

【発明の効果】すなわち請求項1記載の排ガス浄化用触媒及び請求項3記載の排ガス浄化方法によれば、NO_x吸蔵材を用いずとも高いNO_x浄化性能を示すので、硫黄被毒が回避され長期間安定したNO_x浄化率が得られ※

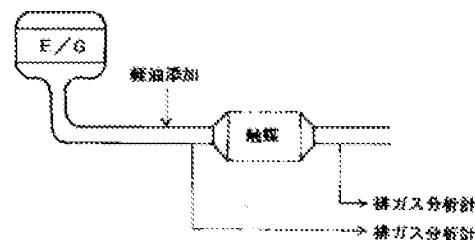
※る。また請求項2記載の排ガス浄化用触媒及び請求項4記載の排ガス浄化方法によれば、NO_x浄化率が高まるとともにサルフェート生成が抑制される。

【0066】さらに還元剤としてプロピレンを用いれば、軽油に比べてNO_x浄化率が高くなり、きわめて好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において用いたディーゼル排気系のNO_x浄化率測定方法を示す説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B01J 23/63
23/68
23/78
23/889

識別記号

片内整理番号

F I

B01J 23/78
23/89
B01D 53/36

技術表示箇所

102B
102H

(10)

特開平9-201531

23/89

B01J 23/56

23/84

102A

301

311